

Lewis acids and Bronsted acids are suitably used for cyclizing the polymer (I). Examples of the Lewis acids and Bronsted acids include AlCl_3 , SbCl_5 , FeCl_3 , TeCl_2 , SnCl_4 , TiCl_4 , BF_3 , ZnCl_2 , HF , H_2SO_4 , P_2O_5 , H_3PO_4 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO-SiO_2 , $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$,
5 $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, zeolites exchanged with H^+ or rare-earth elements, activated clays, solid phosphoric acid in which P_2O_5 is supported on diatomaceous earth, and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



特 許 願 書

昭和 49 年 6 月 4 日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 発明の名称

耐熱性樹脂の製造方法

2. 発 明 者

東京都目黒区駒場 1 - 25 - 17
住 江 太 郎 (ほか2名)

3. 特許出願人

東京都中央区京橋 1 丁目 1 番地

(417) 日本合成ゴム株式会社

取締役社長 川 崎 京 市

4. 代 理 人

〒 106 東京都港区六本木 7 丁目 17 - 12 507号室
電話 東京 (408) 0.43.1 番

(6408) 弁護士 大 野 善 夫

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 委 任 状 (追って補) 1 通
完する
- (3) 願 書 副 本 1 通

方 式 査 査

⑤ 日本分類

26(5)M10

⑤ Int. Cl?

C08G 61/08

特 許 庁
49.6.4

明 細 書

1. 発明の名称 耐熱性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

フェニル-ノルボルネン類の開環重合体または共重合体を環化することを特徴とする耐熱性樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規耐熱性樹脂の製造方法に関する。更に詳しくはフェニル-ノルボルネン類の開環重合体あるいは開環共重合体を環化することにより耐熱性樹脂を製造する方法に関するものである。

従来耐熱性樹脂としては、芳香環、複素環を含んだ重合体、例えばポリイミド、ポリベンツイミダゾールなどが知られている。これらの樹脂は事実耐熱性にすぐれ、300℃の空气中において1ヵ月以上使用可能なものもある。しかしながらこれ

らの樹脂は周知のごとく複雑な工程によつて耐熱化され、原料が高価なこととあいまつて、経済性の点において問題がある。また多くの場合、耐熱化前の重合体も熱溶解しないため、成形方法は溶液からの湿式または乾式成形に限られ、成形物の形状にも限界がある。

本発明者らはかかる従来の耐熱性樹脂の欠点を改良すべく研究を重ねた結果、フェニル-ノルボルネン類の開環重合体または共重合体が分子内環化し、この環化物が耐熱性にすぐれていることを見出し、この知見に基づいて本発明に到達したものである。即ち本発明は、フェニル-ノルボルネン類の開環重合体または共重合体を環化することによつて新規な耐熱性樹脂を製造する方法であり、本発明によれば、低沸点の有機溶剤に可溶な耐熱性樹脂を製造することができる。また重合体または共重合体を成形中に環化して複雑な形状の耐熱性成形物とすることも可能である。さらにシクロペンタジエンとスチレンまたはスチレン誘導体を原料として製造することができるから、従来の耐

特開 昭50-154399 (2)

熱性樹脂にくらべはるかに安価なものとなる。

次に本発明を詳述するに、本発明に用いられるフェニル-ノルボルネン類の開環重合体または共重合体とは、2位および/または3位にフェニル基または置換フェニル基を含有するノルボルネン誘導体から選ばれた少なくとも一つの化合物、あるいはこれとエステル、ニトリル、アミド、イミド、酸無水物基およびハロゲンの少くとも一つを置換基として有するノルボルネン誘導体およびシクロアルケン類からなる群から選ばれた少なくとも一つの混合物を

- (A) W, Mo, Cr および Ta の化合物から選ばれた少なくとも一種と、
- (B) デミングの周期律表 Ia, Ib, IIa, IIb および IIIa 族金属の有機金属化合物ならびに水素化合物から選ばれた少なくとも一種とを含む触媒と、
- (C) (1) ホウ素の非有機金属化合物
- (2) ケイ素の非有機金属化合物
- (3) 水
- (4) 酸素

フェニル-ノルボルネン類の具体例としては、例えば2-フェニル-5-ノルボルネン、2-(2'-メチルフェニル)-5-ノルボルネン、2-フェニル-3-メチル-5-ノルボルネン、2-フェニル-2-メチル-5-ノルボルネン、2-(4'-クロロフェニル)-5-ノルボルネン、2-(2'-カルボエトキシフェニル)-5-ノルボルネン、2-フェニル-2-シアノ-5-ノルボルネンなどがあげられる。

共単量体のノルボルネン誘導体としては、例えば5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブエニル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、3-フェニル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチル、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸ジメチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸シクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸アリール、5-ノルボルネン-2-イルアセテート、5-ノルボルネン-2-ニトリル、3-

(5) アルコール

(6) 過酸化物

(7) アルデヒドまたはケトン

(8) 環状エーテル

(9) アミド

(10) アミン

(11) カルボン酸またはフェノール類

(12) (A), (B) 成分以外の金属の化合物

から選ばれた少なくとも一種の存在下または不存在下に、

(D) α-オレフィン類、α,ω-ジオレフィン類などの分子内に少なくとも一つの炭素-炭素二重結合または三重結合を有する化合物の存在下または不存在下に、

不活性溶媒の存在下または不存在下で接触させることにより製造される。

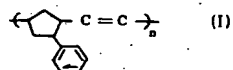
フェニル-ノルボルネン類と共単量体との混合割合は、モル比で、100対0から10対90である。フェニルノルボルネン類が10モル%以下では耐熱性の向上が不十分である。

メチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、2,3-ジメチル-5-ノルボルネン-2,3-ジニトリル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N,N-ジエチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N,N-ジメチル-2-メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸ジアミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物(無水ハイミツク酸)、2,3-ジメチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-フェニル-2-メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、5-クロル-2-ノルボルネン、6-メチル-5-ブロム-2-ノルボルネンなどがあげられる。

また共単量体として使用するシクロアルケン類としては例えばシクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエン、ノルボルネン、5-メチルノルボルネンなどがあげられる。

具体的に例えばポリ-2-フェニル-5-ノルボルネンは次のようにして製造される。

2-フェニル-5-ノルボルネン 1.7 ml とクロロベンゼン 20 ml の混合液に WCl_6 のクロロベンゼン溶液 (0.05 mol/l) 0.4 ml と $AlEt_3$ のベンゼン溶液 (0.5 mol/l) 0.16 ml および 1,7-オクタジエン 0.15 ml を加えて窒素下、室温で5分間反応させると式(II)の重合体が収率 100% で得られる。ベンゼン中、30℃での極限粘度は 0.90 である。



重合体(II)を環化するにはルイル酸またはプレンステッド酸が好適に使用できる。ルイス酸またはプレンステッド酸の例としては、 $AlCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 $FeCl_3$ 、 $TeCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 BF_3 、 $ZnCl_2$ 、 HF 、 H_2SO_4 、 P_2O_5 、 H_3PO_4 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 $MgO-SiO_2$ 、 $B_2O_3-Al_2O_3$ 、 $WO_3-Al_2O_3$ 、 H^+ または希土類元素と交換したゼオライト、活性白土、 P_2O_5 をケイソウ土

混合温度は 60 ~ 180℃ が好ましい。180℃ 以上では環化反応が起こり、次の成形が困難になる。

成形は加熱金型を用い 180 ~ 350℃ で行なわれる。温度と成形時間は成形物の求める性質によって決定されるが、成形時間は通常 1 ~ 30 分である。

酸は重合体中の単量体単位 1 モルに対し、0.001 ~ 1 モル使用する。

なお、本発明の耐熱性樹脂には、着色材、老化防止剤、紫外線吸収剤、充てん剤などの添加剤を適宜混合することができる。

次に本発明を実施例によつて具体的に説明する。
実施例 1

ポリ-5-フェニル-2-ノルボルネン 0.5 g をクロロベンゼン 20 ml に溶解し、この溶液に $AlCl_3$ ニトロベンゼン溶液 (0.34 mol/l) 1 ml を加え、窒素下、20℃で 12 時間反応させた。反応液をメチルアルコールに注いで重合体を析出させ、メチルアルコールで洗浄後 70℃で 20 時間真空乾燥した。

特開 昭50-154399 (3)
と担持させた固体リン酸、 $r-Al_2O_3$ などがあげられる。

これらの酸を用いた環化反応は均一溶液系で、また不均一固体状で行なわれる。

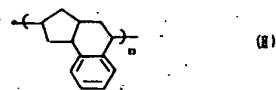
均一反応で環化する時の溶媒は、重合体を溶解し、環化反応に不活性な溶媒ならば何でも良く、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン芳香族炭化水素、ニトロベンゼン、シクロヘキサンなどが用いられる。

重合体の濃度は 0.1 ~ 30% (wt)、好ましくは 1 ~ 20% である。30% 以上で行なつても差支えないが、分子間の反応が起こってくる。反応温度は 0 ~ 200℃、好ましくは 10 ~ 150℃ である。反応温度と反応時間、酸の種類および量によつて環化速度と環化率は調節される。

不均一反応は重合体と酸を混合し、次いで加熱することによつて行なわれる。

酸としては固体酸が望ましい。混合手段は特に限定されない。ローラー、ニーダー、スクリーパー、出し機などが使用できる。

重合体の赤外線吸収スペクトルより、炭素-炭素二重結合 ($C=C$) のうち cis の 90% トランスの 40% が反応した環化構造(III)を含む環化重合体であることがわかった。



この重合体はベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、塩化メチレン、テトラヒドロフランなどに可溶であつた。また、重合体のガラス転移温度 (T_g) は 165℃ で、350℃ に 1 時間、空気中で加熱しても重量の減少はなかつた。

実施例 2

実施例 1 と同じ混合液を 50℃で 4 時間反応させ、 $C=C$ が 100% 反応した完全環化物を得た。

この重合体も実施例 1 と、同様な溶媒に可溶であり、 T_g は 190℃、400℃ に 1 時間、空気中で加熱しても重量の減少はなかつた。

実施例 3

ポリ-2-フェニル-5-ノルボルネン10gと $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0.1gを120℃のロールで5分間混合し、次いで210℃で1.5分間プレス成形した。成形物の T_g は155℃であり、溶解性から環化と架橋が起こっていることが推定された。

実施例4

実施例3の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の代りに $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、固体リン酸を用い、実施例3と同様の操作で T_g 162℃、160℃の成形物を得た。

実施例5

ポリ-2(4-デ-クロロフェニル)-5-ノルボルネン1gをクロルベンゼン30mlに溶解し、 AlCl_3 -ニトロベンゼン溶液(0.34 mol/l)5mlを加え50℃で18時間反応を行ない、環化率85%の重合体を得た。

重合体の T_g は190~195℃で、400℃、1時間の加熱で重量変化はなかつた。また、この重合体は実施例1と同様の溶媒に可溶であつた。

実施例6

2-フェニル-5-ノルボルネン(a)と5-ノル

特開 昭50-154399(4)

ボルネン-2-カルボン酸メチル(b)の共重合体(モル比 a/b = 6/4) 1gをニトロベンゼン100mlに溶解し、 FeCl_3 0.1gを加えて80℃で10時間反応させ T_g 155℃の重合体を得た。このものも実施例1と同様の溶媒に可溶であつた。

実施例7

2-フェニル-5-ノルボルネン(a)とシクロペンテン(b)の共重合体(モル比 a/b = 8/2) 1gをクロルベンゼン10mlに溶解し、 H_2SO_4 0.02gを加えて50℃で18時間反応させ、 T_g 140℃の重合体を得た。このものも実施例1と同様の溶媒に可溶であつた。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 大野 善 夫

6. 前記以外の発明者

神奈川県横浜市緑区青葉台2-2-9

アオニセイ
青谷 征二

同 所
高橋 正 信